

TI Fast-setting moisture-cured hot-melt adhesives - comprise reaction prods. of polyisocyanate(s) with 12-26 methylene gps., per ester unit

DC A23; A81; G03

IN BRUENING K; BRUNING K; MUELLER H; MULLER H

PA (DEGS-C) DEGUSSA AG; (CHEM-C) HUELS AG

CYC 14

PIA EP 354527 A 19900214 (199007)\* DE  
DE 3827224 A 19900215 (199008) DE  
JP 02088686 A 19900328 (199019) JA  
US 5019638 A 19910528 (199124) EN  
EP 354527 B1 19940112 (199403) DE 8[0]  
DE 58906681 G 19940224 (199409) DE  
ES 2049783 T3 19940501 (199421) ES  
CA 1337541 C 19951107 (199604) EN  
DE 3827224 C2 19980702 (199830) DE  
JP 2921570 B2 19990719 (199934) JA 5  
DE 3845020 A1 20030703 (200344) DE

&lt;--

AB EP 354527 A UPAB: 20050630

Hot-melt adhesives (I) consist of the reaction prods. of polyisocyanates (II) and partly-crystalline OH-terminated polyesters of exclusively aliphatic acids, of formula of HO-((CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-O-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-CO-O)z-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-OH (III).

x + y = 12-26; z = 3-50; reaction ratio OH:NCO = 1:1.2-1:3pref..0, Up to 80 (pref. up to 50) mol. % of the aliphatic dicarboxylic acids in (III) are replaced by aromatic diacids; x + y = 14 or more; y = 8-12; x = 6-18; (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub> is partly or completely replaced by residues of an ether-diol; mixture of polyesters is used, containing above 50 (pref. above 75) weight % (II); (I) also contains fillers, catalysts, anti-ageing additives, etc.

Member(0004)

ABEQ US 5019638 A UPAB 20050630

A hot melt adhesive consists of the reaction product of a polyisocyanate and a hydroxypolyester, where said hydroxypolyester is a partially crystalline polyester containing exclusively aliphatic dicarboxylic acids of the formula HO((CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-O-C(O)-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-C(O)-O)z(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-OH in which x+y=12 to 26 and z=3 to 50, and the ratio of OH groups to NCO groups is from 1:1.2 to 1:3.0

Member(0009)

ABEQ DE 3827224 C2 UPAB 20050630

Hot-melt adhesives (I) consist of the reaction prods. of polyisocyanates (II) and partly-crystalline OH-terminated polyesters of exclusively aliphatic acids, of formula of HO-((CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-O-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-CO-O)z-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-OH (III).

x + y = 12-26; z = 3-50; reaction ratio OH:NCO = 1:1.2-1:3pref..0, Up to 80 (pref. up to 50) mol. % of the aliphatic dicarboxylic acids in (III) are replaced by aromatic diacids; x + y = 14 or more; y = 8-12; x = 6-18; (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub> is partly or completely replaced by residues of an ether-diol; mixt. of polyesters is used, contg. above 50 (pref. above 75) wt. % (II); (I) also contains fillers, catalysts, anti-ageing additives, etc.

Member(0010)

ABEQ JP 2921570 B2 UPAB 20050630

Hot-melt adhesives (I) consist of the reaction prods. of polyisocyanates (II) and partly-crystalline OH-terminated polyesters of exclusively aliphatic acids, of formula of HO-((CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-O-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-CO-O)z-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-OH (III).

x + y = 12-26; z = 3-50; reaction ratio OH:NCO = 1:1.2-1:3pref..0, Up to 80 (pref. up to 50) mol. % of the aliphatic dicarboxylic acids in (III)

are replaced by aromatic diacids;  $x + y = 14$  or more;  $y = 8-12$ ;  $x = 6-18$ ;  
(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub> is partly or completely replaced by residues of an ether-diol;  
mixt. of polyesters is used, contg. above 50 (pref. above 75) wt. % (II);  
(I) also contains fillers, catalysts, anti-ageing additives, etc.

⑫ 公開特許公報(A) 平2-88686

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号  
 C 09 J 175/04 JFB 7602-4J  
 // C 08 G 18/42 NDW 7602-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)3月28日

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全6頁)

⑮ 発明の名称 溶融接着剤および溶融接着法

⑯ 特 願 平1-207075

⑰ 出 願 平1(1989)8月11日

優先権主張 ⑱ 1988年8月11日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P3827224.5

⑳ 発 明 者 ハルトムート・ミュラ ドイツ連邦共和国トロイスドルフ・ジーベンゲビルクスア  
 ーレー 19  
㉑ 発 明 者 クラウス・ブリューニ ドイツ連邦共和国ベルギツシュ・グラートバツハ・ハウプ  
 ングトシユトラーセ 294  
㉒ 出 願 人 ヒュールス・アクチエ ドイツ連邦共和国マール・クライス・レツクリングハウゼ  
 ンゲゼルシャフトン(番地なし)  
㉓ 代 理 人 弁理士 矢野 敏雄 外1名

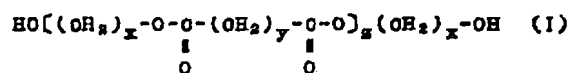
明 細 書

1 発明の名称

溶融接着剤および溶融接着法

2 特許請求の範囲

1. ポリイソシアネートとヒドロキシポリエス  
 テルとの反応生成物からなる溶融接着剤にお  
 いて、式：



[ $x+y=12\sim 26$ であり $z=3\sim 50$ で  
 あり、 $\text{OH}:\text{NCO}$ の反応比は $1:1.2\sim 1:$

$3.0$ から選択される]で示される唯一脂肪族  
 ジカルボン酸を含有する部分結晶ポリエス  
 テルを含有することを特徴とする溶融接着剤。

2. 脂肪族ジカルボン酸が全体の $80$ 重量%ま  
 で芳香族ジカルボン酸に置き換えられている  
 請求項1記載の溶融接着剤。

3. 前記式中、 $x+y$ が $14$ 以上である請求項  
 1または2記載の溶融接着剤。

4. 前記式中、 $y$ が $8\sim 12$ である請求項1か

ら3までのいずれか1項記載の溶融接着剤。

5. 前記式中、 $x$ が $6\sim 18$ である請求項1か  
 ら3までのいずれか1項記載の溶融接着剤。

6. 前記式中、 $(\text{OH})_x$ が全部かまたは部分的  
 にエーテルジオール基に置き換えられている  
 請求項1から5までのいずれか1項記載の溶  
 融接着剤。

7. ポリイソシアネートと、式1の部分結晶ヒ  
 ドロキシポリエステルを $50$ 重量%より多く  
 含有しているポリエステル混合物との反応生  
 成物からなる請求項1から6までのいずれか  
 1項記載の溶融接着剤。

8. 付加的充填剤、触媒、老化防止剤または他  
 の助剤を含有する請求項1から7までのいず  
 れか1項記載の溶融接着剤。

9. 請求項1から8までのいずれか1項記載の  
 溶融接着剤を用いて同じかまたは異なる基材  
 を接着する溶融接着方法。

10. 請求項1から8までのいずれか1項記載の、  
 ポリイソシアネートとヒドロキシポリエス

ルとの反応生成物を含有する溶融接着剤を、揮発性溶剤もしくは希釈剤なしに高温で基材上に塗布し、待期時間および乾燥なしに使用可能になることを特徴とする溶融接着方法。

### 3 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、溶融接着剤および溶融接着方法に関する。

#### 〔従来の技術〕

高温での溶融接着剤の剪断強さを改善するために、エネルギー供給により架橋するかまたは水分により溶融不可能な接着剤に硬化する反応性接着剤系が使用される。

イソシアネート官能性ポリマーの種類からなる反応性の、水分により硬化可能な溶融接着剤は、たとえば西ドイツ国特許出願公開第2401320号、欧州特許出願公開第0107097号および同第0125009号明細書から公知である。主に、使用したポリマーはアジピン酸、ブタンジオール-1,4お

(3)

香族ジカルボン酸50%より多くを有するポリエステルを含有する、欧州国特許出願公開第0248658号明細書による溶融接着剤は改善された硬化速度を有している。しかし、このような生成物は高すぎる溶融粘度の欠点があり、このことがプレポリマーの製造の際ならびに溶融接着剤の加工の際にそれ自体問題となる。付加的に芳香族ジカルボン酸の含量によりガラス転移温度は著しく高められ、このことが架橋の後に粘着の弾性をわずかにしている。

#### 〔発明を解決するための手段〕

従つて、本発明の課題は、ポリマーおよび/または樹脂をさらに添加せずに、塗布した後に迅速な硬化が保証される高い弾性の、水分により架橋可能な溶融接着剤を開発することであつた。この場合、溶剤不含の、いわゆる反応性ホットメルトの速い硬化速度により、連続製造の際に高いサイクル速度が可能となり、つまり短時間後に固定を解除することができる。

#### 〔課題を解決するための手段〕

(5)

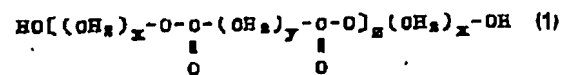
およびヘキサジオール-1,6である。

多様な用途にとつて、即座に継続加工を可能にするために、使用した反応性溶融接着剤は迅速に硬化することが必要である。しかしこれは、公知の溶融接着剤を用いて達成するのは難しい。改善された、つまりより速い硬化速度は、たとえば樹脂または熱可塑性ポリマーの添加が必要である。欧州特許出願公開第0232055号明細書によると、液状イソシアネートプレポリマーをエチレン/ビニルアセートコポリマーまたは-メチルスチロール樹脂と組合せており、欧州特許出願公開第0107097号明細書によると熱可塑性ポリウレタンまたは縮合樹脂と組合せており、欧州特許出願公開第0246473号によるとアクリレート・オリゴマーと組合せている。このような反応性溶融接着剤は空気湿分により架橋した後になお高い割合の熱可塑性樹脂を含有しており、この樹脂が高温での剪断強さに不利に作用している。

確かに、脂肪族ジカルボン酸の代わりに、芳

(4)

前記課題は、ポリイソシアネートと、ヒドロキシポリエステルとからなる溶融接着剤において、式：



〔式中  $x+y=12\sim26$  であり、選択的に  $y=8\sim12$  または  $x=6\sim18$  であり、かつ  $z=3\sim50$  であり、 $\text{OH}:\text{NCO}$  の反応比が  $1:1.2\sim1:3.0$ 、有利に  $1:1.5\sim1:2.5$  から選択される〕で示される主に脂肪族ジカルボン酸を含有する部分結晶性ポリエステルを含有することを特徴とする溶融接着剤により解決された。有利にはジカルボン酸の20モル%以上、特に有利には50モル%以上がドデカン二酸からなる。 $z$ は有利に6~20である。

脂肪族ジオールの種類はそれ自体任意であるが、しかし6~12個のメチレン基を有するジオールが有利である。ジカルボン酸が  $y=10$  より多い場合、 $x=2$  または  $4$  を有する短鎖ジオールを用いても意想外に短い硬化時間が得ら

(6)

れた(例4参照)。

ジオールとしては、エーテルジオール、つまり、たとえばエチレングリコールまたはブタンジオール-1, 4を主体とする、オリゴマーもしくはポリマーを含有していてもよいが、有利ではない。エーテルジオールが存在する場合、この割合はジオールの50モル%より多くするべきではない。

ジカルボン酸とジオールとからなるポリエステル単位のメチレン基の合計 $\Sigma$ は12以上であるが、有利には26より大きくない。

本発明による溶融接着剤は公知の添加剤、たとえば単官能性化合物、つまりアルコール、モノアミン、その他のポリマーまたは樹脂等を含有を含有すべきでない。特に単官能性化合物、つまりアルコールまたはモノアミンは回避すべきである。

しかしポリマーではない充填剤、触媒、老化防止剤および助剤は存在してもよい。

意図外に、本発明による選択を行つた場合に、

(7)

でもある(例6、比較例3)。芳香族ジカルボン酸の成分を有するこの混合ポリエステルの融点(melting point)は、95℃より下、有利に90℃より下である。硬化速度の短縮は長鎖脂肪族ポリエステル成分の割合によつて達成される。芳香族ジカルボン酸はたとえば金属上での付着を高める。

ポリイソシアネートの<sup>反応</sup>収率は通常の範囲内であり、つまりポリエステルのヒドロキシル基対NCO基との比が一般に1:1.2~1:3.0、有利に1:1.5~1:2.5である。

ポリイソシアネートとしては、一般に公知の、芳香族ならびに脂肪族または環式脂肪族ジイソシアネートまたは高官能性もしくは高分子ポリイソシアネートが使用される。このような溶融接着剤は溶剤を含有していないため、塗布する際に技術的に煩雑なトンネル式乾燥器での溶剤の蒸発を行なわない。一般に80~150℃の温度で塗布を行う。

すでに公知の溶融接着剤に比べて、溶融物が

(9)

硬化速度が全く著しく速まることが示された。この場合鎖長 $\Sigma$ に重要な役割があり、第2に脂肪族ジカルボン酸の鎖長 $\Sigma$ が重要である。これに対して他の鎖長を有する脂肪族ポリエステルを主体とする他の溶融接着剤は硬化速度が最速値で1~5秒、極めて有利には1~3秒の範囲内で速まる。これにより硬化速度は5~20倍だけ速まつている(例中の表1参照)。

本発明の対象は、ポリエステルが、式1のポリエステルを50重量%より多く、場合により75重量%より多く含有し、他の任意のポリエステルで100重量%まで補充されているような溶融接着剤でもある。このようなポリエステル混合物においても、硬化速度は式1のポリエステルの割合によつて著しく短縮される(例7、比較例4)。

その他の対象は、式1のポリエステルの主体とし、その際、脂肪族ジカルボン酸が全体の80モル%まで、有利に50モル%まで芳香族ジカルボン酸に置き換えられている溶融接着剤

(8)

ら塗布した後に接着箇所急速に再結晶することによる極めて速い硬化速度に基づき、本発明による接着剤は、結合部が高い弾性であるとともに、相互に結合する基材がすぐに継続処理に供給されるべきであるような用途に有利に適している。このような用途の例は製靴工業、木材加工工業、製紙工業、金属加工工業に見られる。

本発明の意味でのヒドロキシポリエステルとはOH価5~100、有利に10~50かつ酸価5より下、有利に2より下、特に1より下を有するものである。

8, 10または12個のメチレン基を有する脂肪族ジカルボン酸、つまりデカン二酸、ドデカン二酸またはテトラデカン二酸を含有することは硬化速度に決定的な影響を与え、その際ドデカン二酸が極めて有利である。

#### 硬化速度

従つて、本発明によるポリイソシアネートとヒドロキシポリエステルの反応生成物を含有する溶融接着剤を、高温で溶剤もしくは希釈剤不

(10)

在の溶融接着方法において平らな支持体上に塗布することができ、かつ待機時間なしに、空気湿度による極めて速い硬化もしくは架橋のため熱により乾燥せずに使用可能な状態になることができることは驚き外である。

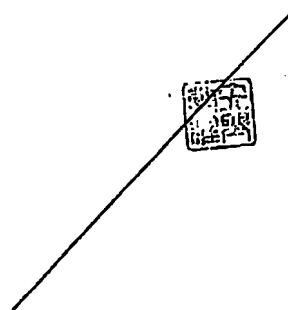
硬化時間の測定のため、120℃の温度の溶融物からなる溶融接着剤を25×25mmの面積を有する木材立方体上に薄く塗布し、引き抜きすぐに同じ底面の第2の立方体と接合する、つまり接着させる。硬化時間は、木材片が力強い指の押圧によりなみどれくらい長く相互にずらすことができるかで示される。この時間が短ければそれだけ、溶融接着剤の結合特性がより好ましい。

〔実施例〕

例1～6および比較例1～3

三つ口丸底フラスコ中でヒドロキシル価30を有する、級1中の組成に応じたポリエステル1モルを溶融させ、真空に15分間排気した。次いで4,4'-メチレンジフェニルジイソシア

ネート(MDI)2.2モルを添加し、均一にした。反応体を完全に反応させるため、水分を遮断しながら120℃で2時間撹拌した。NCO価を測定することによりこの反応を制御した。この値は反応の後に2重量%にあつた。



(11)

(12)

表1：主ポリエステル組成およびOH/NCO=1/2.2の比でのMDIとの反応後の特性

例番号	組 成							硬化時間 (分)	FP. (°C)	V <sub>150</sub> (Pa.s)
	TPB	AD	DB	DDB	MBO	BD	ED			
比較例 1		100				100		20	62	17
比較例 2		100					100	15	65	9
例 1		100					100	10	68	20
例 2			100					3	68	9
例 3				100			100	1	74	11
例 4				100	100			2	88	7
例 5		50		50			100	10	58	13
比較例 3	60	40					100	40	96	50
例 6	40			60			100	20	88	42

Σ(OH<sub>2</sub>) = 式1のポリエステル単位1個につきメチレン基の合計

FP. = DIN 52011による流動点(リングおよび球)

V<sub>150</sub> = 130°Cでの融融粘度(Brookfield)

TPB = テレフタル酸

AD = アジピン酸

DB = デカン二酸

DDB = ドデカン二酸

MBO = モノエチレンジグリコール

BD = デカンジオール-1,4

ED = ヘキサジオール-1,6

ND = ノナンジオール-1,9

(13)

表 1 において、例 1 ~ 5 を比較例 1 および 2 と比較すると、ポリエステル単位 1 個についてのメチレン基の数が多くなるにつれて硬化速度は著しく減少する。特に、ポリエステル単位 1 個につき少なくとも 12 個のメチレン基を含有するポリエステルについて、極めて短い硬化時間が注目すべきである。

芳香族ジカルボン酸を含有するポリエステルと比較した場合にも、アジピン酸を長鎖ジカルボン酸に置き換えることにより硬化速度は低下した(比較例 3、例 6)。

#### 比較例 4

比較例 1 からのポリエステルを、テフタル酸：イソフタル酸：アジピン酸 = 50 : 40 : 10 とモノエチレングリコール：ネオペンテルグリコール = 50 : 50 (OH<sub>2</sub> = 30) との組成のポリエステルと 8 : 2 の重量比で混合し、OH / NCO = 1 / 2.2 の比で MDI と反応させ、反応性溶融接着剤にした。この溶融接着剤の硬化時間は 50 秒であつた。

(14)

#### 例 7

比較例 4 においての比較例 1 からのポリエステルの、例 3 からのポリエステルに置き換えると、2 秒の著しく短い硬化時間を有する生成物が得られた。

#### 例 8 および例 9

例 3 と同様にポリエステル 1 モルを MDI 1.5 モルと反応させた。反応後の NCO 含量は 1.0 重量%であつた(例 8)。ポリエステル 1 モルと MDI 2.5 モルとを反応させた場合に、反応後の NCO 含量は 2.7 重量%であつた(例 9)。

#### 例 10 および例 11

例 3 を繰り返すが、ポリエステル中のヘキサングリコールを

a) ポリブタレングリコール (MW = 650) 20 モル%まで(例 10)

b) トリエチレングリコール 15 モル%まで(例 11)

に置き換えた。反応生成物の硬化時間は 3 秒であつた。

代理人 弁理士 矢野敏雄

(15)

